



# *Kondenzált anyagok fizikája*

*Tight Binding módszer*

*Groma István*

*ELTE*

*December 29, 2021*



## Variációs megközelítés

$$\bar{E}[\psi^*] = \int \psi^* \hat{H} \psi dV$$

Keressük szélsőértékét  $\psi^*$  szerint azzal a mellékvétellel, hogy

$$\int \psi^* \psi dV = 1$$

## Funkcionális derivált (variáció)

$$F(c(\vec{r}) + \delta c(\vec{r})) = F(c(\vec{r})) + \int \frac{\delta F(c)}{\delta c} \delta c(\vec{r}) dV$$

A mi esetünkben tekintsük

$$\bar{G}[\psi^*] = \int \psi^* \hat{H} \psi dV - \lambda \left[ \int \psi^* \psi dV - 1 \right]$$

$$\frac{\delta G}{\delta \psi^*} = \hat{H}\psi - \lambda\psi = 0$$



## Közelítő megoldás

Ha  $\lambda = E$  megkapjuk a Schrödinger egyenletet.

Közelítő megoldás:

$$\psi_a(\vec{r}, a, b, \dots f)$$

Legyen  $\psi_a$  1-re normált, ekkor

$$E(a, b, c..) = \int \psi_a^*(\vec{r}, a, b, \dots f) \hat{H} \psi_a(\vec{r}, a, b, \dots f) dV$$

Keressük ennek mimimumát

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \dots \frac{\partial E}{\partial f} = 0$$

## Tight-binding model

$$\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}_{at} + \sum_{\vec{R}_n \neq 0} V(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Legyen

$$\hat{H}_{at}\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

az "atomi" probléma megoldása.

Tekintsük

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\vec{R}'} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}')$$

Bloch téTEL

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

## Tight-binding model

A  $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  normálása:

$$\int \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) dV = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1} \sum_{\vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_2 - \vec{R}_1)} \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_2) dV$$

a  $\vec{R}_2 - \vec{R}_1 = \vec{R}$  bevezetésével és változó cserével

$$\int \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) dV = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV$$

Csak az  $\vec{R} = 0$ -t megtartva

$$\int \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) dV = 1$$

Az energia

$$E_n(\vec{k}) = \int \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) dV = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \varphi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dV$$

## Tight-binding model

Az  $\vec{R} = 0$  tag

$$\int \varphi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r}) dV = \int \varphi_n^*(\vec{r}) \epsilon_n \varphi_n(\vec{r}) dV = \epsilon_n$$

Az első szomszédot megtartva  $\vec{R} = \vec{a}_i$

$$E_n(\vec{k}) = \epsilon_n + \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k}\vec{a}_i} \int \varphi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r} - \vec{a}_i) dV$$

$$\gamma_i(\vec{a}_i) = \int \varphi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r} - \vec{a}_i) dV$$

$$E_n(\vec{k}) = \epsilon_n + \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k}\vec{a}_i} \gamma_i(\vec{a}_i)$$

1D eset

$$E_n(\vec{k}) = \epsilon_n + \gamma(a_0) \left( e^{ika_0} + e^{-ika_0} \right) = \epsilon_n + 2\gamma(a_0) \cos(ka_0)$$

## Tight-binding model

3D fcc kristály

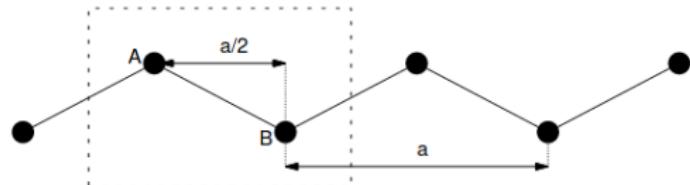
$$\vec{a}_1 = (\pm 1, \pm 1, 0)a/2, \quad \vec{a}_2 = (\pm 1, 0, \pm 1)a/2, \quad \vec{a}_3 = (0, \pm 1, \pm 1)a/2$$

Adódik, hogy

$$E(k_x, k_y, k_z) = \epsilon_s + 4\gamma(a) \left( \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right)$$

## Tight-binding model

Két atom az elemi cellában



Két hullámfüggvény

$$\Phi_{A\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A} e^{i\vec{k}\vec{R}_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A)$$

$$\Phi_{B\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B} e^{i\vec{k}\vec{R}_B} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B)$$

A teljes hullámfüggvény

$$\Psi = C_A \Phi_{A\vec{k}} + C_B \Phi_{B\vec{k}}$$

## Tight-binding model

A minimalizációs feltétel:

$$\bar{G}[\Psi^*] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV - E_{\vec{k}} \left[ \int \Psi^* \Psi dV - 1 \right]$$

Amely esetünkben

$$\bar{G}(C_A, C_B) = (C_A, C_B) \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} - E_{\vec{k}}(C_A, C_B) \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

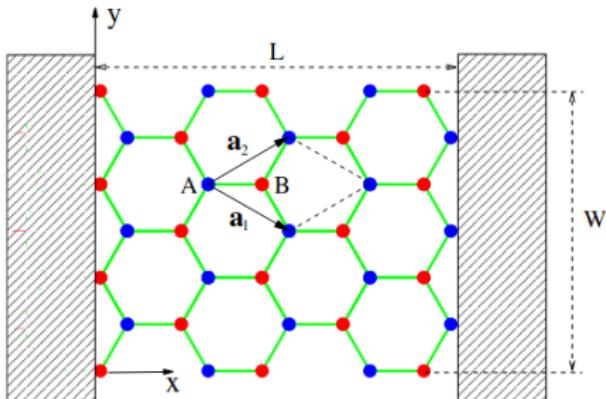
Ahonnán

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E_{\vec{k}} \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

Egyszerű esetben

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E_{\vec{k}} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

Andre Geim és Konsztantyin Szergejevics Novoszjolov 2010 Nobel-díj



$$\Phi(\vec{r}) = \frac{C_A}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) + \frac{C_B}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d})$$

ahol  $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$  és  $\vec{d} = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$

Legegyszerűbb közelítés: 3 első szomszéd ami a  $\vec{R}_1 = 0, -\vec{a}_1, -\vec{a}_2$  cellában van.

$$H_{AA} = H_{BB} = \epsilon_0$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \gamma_0 \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

$$S_{AA} = S_{BB} = 1$$

$$S_{AB} = S_{BA} = 0$$

ahol

$$\gamma_0 = \int \varphi_A(\vec{r}) \hat{H} \varphi_B(\vec{r} - \vec{d}) dV$$

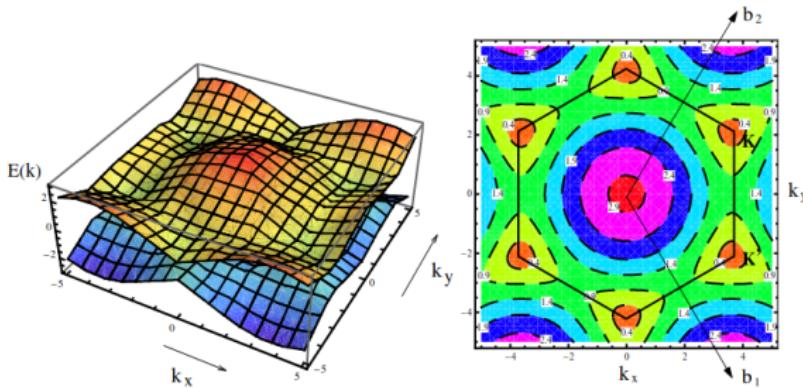
amivel

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & f(\vec{k}) \\ f^*(\vec{k}) & \epsilon_0 \end{pmatrix}$$

ahol

$$f(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2}$$

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 \pm |\gamma_0| \sqrt{3 + 2 \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + 2 \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2 + 2 \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}$$



$$\vec{a}_1 = a(\sqrt{3}/2, -1/2) \quad \vec{a}_2 = a(\sqrt{3}/2, 1/2)$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi/a(1/\sqrt{3}, -1) \quad \vec{b}_2 = 2\pi/a(1/\sqrt{3}, 1)$$

$$\vec{K} = (2\vec{b}_2 + \vec{b}_1)/3 \quad \vec{K}' = (2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/3$$

$$E(\vec{k}) = \pm 2\pi\hbar v |\vec{k}|$$

